

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-167497

(43)Date of publication of application : 11.06.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 5/18

C08L 67/02

C08L 71/00

(21)Application number : 2000-364922

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.11.2000

(72)Inventor : IMAMURA AKYUKI

MIHARA TAKASHI

ARIGA TOSHIRO

KAMIKURA MASAO

TAKAHASHI KATSUJI

(54) LACTIC ACID BASED POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lactic acid based polymer composition, hard to bleed out, and having an excellent flexibility, tensile elongation and impact resistance, while keeping a transparency.

SOLUTION: This lactic acid based polymer composition is obtained by adding a modifying agent to a lactic acid based polymer. The modifying agent has, as essential components, a lactic acid based polyester (B) wherein a lactic component (i) and a polyester component (ii) are copolymerized in the weight ratio (i):(ii) of 90:10-10:90, a polyester (C) composed of a dicarboxylic acid component (C-a) and a diol component (C-b), and/or a polyether polyol (D). Thereby, the lactic acid based polymer composition is hard to bleed out, and has an excellent flexibility, tensile elongation and impact resistance, while keeping a transparency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167497

(P2002-167497A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
71/00		71/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-364922(P2000-364922)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 今村 彰志

千葉県佐倉市大崎台2-15-13

(72) 発明者 三原 崇

千葉県佐倉市大崎台1-27-1-B308

(72) 発明者 有賀 利郎

千葉県佐倉市大崎台3-5-1-204

(72) 発明者 上倉 正雄

千葉県佐倉市大蛇町677-43

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 ブリードアウトを起しにくく、透明性を維持したまま、優れた柔軟性、引張伸度及び耐衝撃性を有する乳酸系ポリマー組成物を提供すること。

【解決手段】 乳酸成分 (i) とポリエステル成分 (ii) とが重量比 (i) : (ii) = 90 : 10 ~ 10 : 90 で共重合された乳酸系ポリエステル (B)、並びにジカルボン酸成分 (C-a) とジオール成分 (C-b) からなるポリエステル (C) 及び/又はポリエーテルポリオール (D) とを必須成分とする改質剤を乳酸系ポリマーに添加し得られる乳酸系ポリマー組成物。ブリードアウトを起しにくく、透明性を維持したまま、優れた柔軟性、引張伸度及び耐衝撃性等を呈する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 乳酸系ポリマー成分(A)と、
2) 乳酸成分(B-i)とポリエステル成分(B-ii)とが重量比(B-i):(B-ii)=90:10~10:90で共重合された乳酸系ポリエステル成分(B)と、
3) ジカルボン酸成分(C-a)とジオール成分(C-b)からなるポリエステル成分(C)及び/又はポリエーテルポリオール成分(D)、を必須成分とする乳酸系ポリマー組成物。

【請求項2】 乳酸系ポリマー(A)が、ポリ乳酸、乳酸成分(A-i)とポリエステル成分(A-ii)とが重量比(A-i):(A-ii)=100:0~90:10で共重合された乳酸系ポリエステル、又は、乳酸成分(A-i)とポリエーテルポリオール成分(A-iii)とが重量比(A-i):(A-iii)=100:0~90:10で共重合された乳酸系ポリエーテル、であることを特徴とする請求項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項3】 1) 乳酸系ポリマー(A)100重量部に対し、

2) 乳酸系ポリエステル(B)の組成比が1~70重量部、

3) ポリエステル(C)及び/またはポリエーテルポリオール(D)の組成比が1~30重量部、であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項4】 ポリエステル成分(B-ii)が、ジカルボン酸成分(B-ii-a)とジオール成分(B-ii-b)からなることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項5】 ジカルボン酸成分(B-ii-a)が、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分(B-ii-a)のうち25~100重量%含むことを特徴とする請求項4に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項6】 ジオール成分(B-ii-b)が、炭素数2~10の脂肪族ジオールを全ジオール成分(B-ii-b)のうち60~100重量%含むことを特徴とする請求項4又は5に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項7】 ジカルボン酸成分(C-a)が、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分(C-a)の25~100重量%含むことを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項8】 ジオール成分(C-b)が、炭素数2~10の脂肪族ジオールを全ジオール成分(C-b)の60~100重量%含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項9】 乳酸系ポリマー(A)におけるポリマーの溶解度パラメータ値(σ)をポリマーの密度値(ρ)で割った σ/ρ 値をX1、ポリエステル成分(B-ii)における該 σ/ρ 値をX2、ポリエステル成分(C)及

び/又はポリエーテルポリオール成分(D)における該 σ/ρ 値をX3とした場合に、X1が $7.7 \leq X1 < 9$ で、X2が $X1 < X2 < 10.1$ で、X3が $X1 < X3 \leq X2$ であることを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項10】 ポリエステル(B-ii)及び/又はポリエステル(C)が、無水物又は多官能イソシアネートを用いて分岐状化又は高分子量化されたポリエステル(B-ii)及び/又はポリエステル(C)であることを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項11】 乳酸系ポリエステル(B)が、実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活されたことを特徴とする請求項1~10のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項12】 ポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)の両末端又は片末端の水酸基又はカルボキシル基が、カルボン酸又はアルコールで封止されている請求項1~11のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項13】 請求項1~12のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物からなるフィルム。

【請求項14】 請求項1~12のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物を延伸して得られる延伸フィルム。

【請求項15】 請求項1~12のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー組成物を延伸、熱セットして得られる延伸熱セットフィルム。

【請求項16】 1) 乳酸成分(B-i)と、ポリエステル成分(B-ii)とが重量比(B-i):(B-ii)=90:10~10:90で共重合された乳酸系ポリエステル(B)と、

2) ジカルボン酸成分(C-a)とジオール成分(C-b)からなるポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)とを必須成分とする乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項17】 乳酸系ポリエステル(B)100重量部に対し、ポリエステル(C)及び/またはポリエーテルポリオール(D)の組成比が1~42重量部であることを特徴とする請求項16に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項18】 ポリエステル成分(B-ii)が、ジカルボン酸成分(B-ii-a)とジオール成分(B-ii-b)からなることを特徴とする請求項16又は17に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項19】 ジカルボン酸成分(B-ii-a)が、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸(B-ii-a)の25~100重量%含有することを特徴とする請求項18に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項20】 ジオール成分(B-ii-b)が、炭素数

2～10の脂肪族ジオールを全ジオール(B-ii b)の60～100重量%含有することを特徴とする請求項18又は19に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項21】 ジカルボン酸成分(C-a)が、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分(C-a)の25～100重量%含有することを特徴とする請求項16～20のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項22】 ジオール成分(C-b)が、炭素数2～10の脂肪族ジオールを全ジオール成分(C-b)の60～100重量%含有する請求項16～21のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項23】 乳酸系ポリマーにおけるポリマーの溶解度パラメータ値(σ)をポリマーの密度値(ρ)で割った σ/ρ 値をX1、ポリエステル成分(B-ii)における σ/ρ 値をX2、ポリエステル成分(C)及び/又はポリエーテルポリオール成分(D)における σ/ρ 値をX3とした場合に、X1が7、 $7 \leq X1 < 9$ で、X2が $X1 < X2 < 10$ 、1で、X3が $X1 < X3 \leq X2$ であることを特徴とする請求項16～22のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項24】 ポリエステル成分(B-ii)及び/又はポリエステル(C)が、カルボン酸無水物又は多官能イソシアネートを用いて分岐状化又は高分子量化されたポリエステル成分(B-ii)及び/又はポリエステル(C)であることを特徴とする請求項16～23のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項25】 乳酸系ポリエステル(B)が、実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活されたことを特徴とする請求項16～24のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【請求項26】 ポリエステル(C)及び/またはポリエーテルポリオール(D)の両末端又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基がカルボン酸又はアルコールで封止されている請求項16～25のいずれか一項に記載の乳酸系ポリマー用改質剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規の改質剤を添加した新規の乳酸系ポリマー組成物に関する。さらに詳細には新規な乳酸系ポリマー組成物からなる各種成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリ乳酸をはじめとする乳酸系ポリマーは、生分解性と成形性を有するポリマーであるが、特にポリ乳酸は、脆さや加工性に問題があり、工業的な用途が限定されていた。このポリ乳酸の脆さを改善するために様々な検討が行われており、なかでも可塑剤の添加は、ポリマー改質の一般的な方法として知られ、透明性を損なわず、柔軟性を付与する方法として、早くから検

討されてきた。

【0003】例えば、ポリ乳酸用の可塑剤としては、USP1995970では、ポリ乳酸にジブチルフタレート及びニトロセルロースを添加して柔軟化、引き裂き強度の強化方法が開示されている。USP3498957では、重合中にグリコールジエステルや二塩基酸ジエステルを添加することによりポリ乳酸の重合中の粘度を低下させる溶融時の可塑剤について開示している。

【0004】USP5180765では、ポリ乳酸に、乳酸オリゴマーやラクタイドを添加して柔軟化する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、耐熱性の低下やポリマー自身の加水分解が起こりやすくなるなどの問題が知られている。

【0005】EP226061では、医療材料への応用として、クエン酸トリエチルなどの可塑剤を含んだ組成物としてポリ乳酸を可塑化している例がある。また特開平2-117では、酢酸エステル類を可塑剤として含むポリ乳酸組成物について開示している。医療用のフィルム、ロッドなど体内埋め込み用の生体材料の可塑化技術として開示されている。

【0006】特開平4-335060号公報ではポリ乳酸と可塑剤を含む組成物について開示され、この中では、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、リン酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、脂肪酸エステル、多価アルコールエステル、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤又はそれらの混合物等、通常の汎用樹脂用の汎用可塑剤を含むポリ乳酸組成物が開示されている。

【0007】これらの技術でポリ乳酸の柔軟化は可能であるが、可塑化されたポリ乳酸の耐熱性が大きく低下したり、柔らかい反面、衝撃強度が伴わなかったり、折り曲げ時のひび割れ性や、混練時にポリ乳酸の分子量低下、さらには十分な引張伸度が発現しない等、未だに多くの問題点がある。また、これら低分子可塑剤は、プロセス時の可塑剤の気化や、ブリードアウトの問題が避けられなかった。

【0008】また、ポリエステル系可塑剤も十分な柔軟性は得にくく、保存時のブリードアウトも激しかった。その他の高分子系可塑剤では、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類や、ポリエーテル類が報告されており、特開平8-199052号公報では、ポリエーテル類をポリ乳酸可塑剤として用いており、特開平8-283557では、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルを可塑剤として、ポリ乳酸を主体とするポリマーの軟質化を図っている。

【0009】しかし、いずれの場合も、ポリ乳酸の衝撃強度或いは引張伸度を若干改善する量しか添加できず、大幅な軟質化を図ろうとすると低分子量の可塑剤の場合と同様に耐熱温度の低下とブリードアウトを招き、また可塑剤の種類、添加量によっては透明性が低下してい

た。また柔軟性は付与できるものの、衝撃に対して弱く、耐クレージング性も低いという欠点があった。

【0010】特開平9-137047では、ポリ乳酸に低融点のポリエステルを共重合し、更にこれと類似な構造を有するコポリマー又はホモポリマーを添加したポリ乳酸組成物について開示されているが、得られた組成物が大きな衝撃強度を得るには至っていない。また、融点が100℃以下でも結晶性が高く、Tgの高い脂肪族ポリエステルでは可塑効果、引張伸度や衝撃性向上の効果は低い。これは、引張伸度や衝撃強度が必ずしも、添加物の融点や母体ポリマーとの構造類似性だけでは、ポリ乳酸等の引張伸度や衝撃強度改善を果たせないことを示唆している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、ブリードアウトを起こしにくく、透明性を維持したまま、優れた柔軟性、引張伸度及び耐衝撃性を有する乳酸系ポリマー組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決する為に鋭意研究を行った結果、1) 乳酸成分

(i) と、ポリエステル成分(ii) とが重量比(i) :

(ii) = 90 : 10 ~ 10 : 90 で共重合された乳酸系ポリエステル(B)、並びに2) ポリエステル(C) 及び/又はポリエーテルポリオール(D) とを必須成分とする改質剤を乳酸系ポリマーに添加し得られる乳酸系ポリマー組成物が、ブリードアウトを起こしにくく、透明性を維持したまま、優れた柔軟性、引張伸度及び耐衝撃性等を呈することを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

【0013】(1) 1) 乳酸系ポリマー成分(A)

と、

2) 乳酸成分(B-i) とポリエステル成分(B-ii) とが重量比(B-i) : (B-ii) = 90 : 10 ~ 10 : 90 で共重合された乳酸系ポリエステル成分(B) と、

3) ジカルボン酸成分(C-a) とジオール成分(C-b) からなるポリエステル成分(C) 及び/又はポリエーテルポリオール成分(D) とを必須成分とする乳酸系ポリマー組成物。

【0014】(2) 乳酸系ポリマー(A) が、ポリ乳酸、乳酸成分(A-i) とポリエステル成分(A-ii) とが重量比(A-i) : (A-ii) = 100 : 0 ~ 90 : 10 で共重合された乳酸系ポリエステル、又は乳酸成分(A-i) とポリエーテルポリオール成分(A-iii) とが重量比(A-i) : (A-iii) = 100 : 0 ~ 90 : 10 で共重合された乳酸系ポリエーテル、であることを特徴とする(1)に記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0015】(3) 1) 乳酸系ポリマー(A) 100重量部に対し、

2) 乳酸系ポリエステル(B) の組成比が1~70重量

部、

3) ポリエステル(C) 及び/またはポリエーテルポリオール(D) の組成比が1~30重量部、であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0016】(4) ポリエステル成分(B-ii) が、ジカルボン酸成分(B-ii-a) とジオール成分(B-ii-b) からなることを特徴とする(1)~(3)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0017】(5) ジカルボン酸成分(B-ii-a) が、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分(B-ii-a) のうち25~100重量%含むことを特徴とする(4)に記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0018】(6) ジオール成分(B-ii-b) が、炭素数2~10の脂肪族ジオールを全ジオール成分(B-ii-b) のうち60~100重量%含むことを特徴とする(4)又は(5)に記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0019】(7) ジカルボン酸成分(C-a) が、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分(C-a) の25~100重量%含むことを特徴とする(1)~(6)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0020】(8) ジオール成分(C-b) が、炭素数2~10の脂肪族ジオールを全ジオール成分(C-b) の60~100重量%含有することを特徴とする(1)~(7)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0021】(9) 乳酸系ポリマー(A) におけるポリマーの溶解度パラメータ値(σ)をポリマーの密度値(ρ)で割った σ/ρ 値をX1、ポリエステル成分(B-ii)における該 σ/ρ 値をX2、ポリエステル成分(C)及び/又はポリエーテルポリオール成分(D)における該 σ/ρ 値をX3とした場合に、X1が7.7 ≤ X1 < 9で、X2がX1 < X2 < 10.1で、X3がX1 < X3 ≤ X2であることを特徴とする(1)~(8)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0022】(10) ポリエステル(B-ii)及び/又はポリエステル(C)が、無水物又は多官能イソシアネートを用いて分岐状化又は高分子量化されたポリエステル(B-ii)及び/又はポリエステル(C)であることを特徴とする(1)~(9)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0023】(11) 乳酸系ポリエステル(B)が、実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活されたことを特徴とする(1)~(10)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物、

【0024】(12) ポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)の両末端又は片末端の水酸基又はカルボキシ基が、カルボン酸又はアルコールで封止されている(1)~(11)のいずれか一つに記

載の乳酸系ポリマー組成物、

【0025】(13) (1)～(12)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物からなるフィルム、

【0026】(14) (1)～(12)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物を延伸して得られる延伸フィルム、

【0027】(15) (1)～(12)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー組成物を延伸、熱セットして得られる延伸熱セットフィルム、

【0028】(16) 1) 乳酸成分(B-i)と、ポリエステル成分(B-ii)とが重量比(B-i):(B-ii)=90:10～10:90で共重合された乳酸系ポリエステル(B)と、2) ジカルボン酸成分(C-a)とジオール成分(C-b)からなるポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)とを必須成分とする乳酸系ポリマー用改質剤、

【0029】(17) 乳酸系ポリエステル(B)100重量部に対し、ポリエステル(C)及び/またはポリエーテルポリオール(D)の組成比が1～42重量部であることを特徴とする(16)に記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0030】(18) ポリエステル成分(B-ii)が、ジカルボン酸成分(B-ii-a)とジオール成分(B-ii-b)からなることを特徴とする(16)又は(17)に記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0031】(19) ジカルボン酸成分(B-ii-a)が、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸(B-ii-a)の25～100重量%含有することを特徴とする(18)に記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0032】(20) ジオール成分(B-ii-b)が、炭素数2～10の脂肪族ジオールを全ジオール(B-ii-b)の60～100重量%含有することを特徴とする(18)又は(19)に記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0033】(21) ジカルボン酸成分(C-a)が、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分(C-a)の25～100重量%含有することを特徴とする(16)～(20)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0034】(22) ジオール成分(C-b)が、炭素数2～10の脂肪族ジオールを全ジオール成分(C-b)の60～100重量%含有する(16)～(21)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0035】(23) 乳酸系ポリマーにおけるポリマーの溶解度パラメータ値(σ)をポリマーの密度値(ρ)で割った σ/ρ 値をX1、ポリエステル成分(B-ii)における σ/ρ 値をX2、ポリエステル成分(C)及び/又はポリエーテルポリオール成分(D)における σ/ρ 値をX3とした場合に、X1が7.7 \leq X1<9で、X2がX1<X2<10.1で、X3がX

1<X3 \leq X2であることを特徴とする(16)～(22)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0036】(24) ポリエステル成分(B-ii)及び/又はポリエステル(C)が、カルボン酸無水物又は多官能イソシアネートを用いて分岐状化又は高分子量化されたポリエステル成分(B-ii)及び/又はポリエステル(C)であることを特徴とする(16)～(23)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0037】(25) 乳酸系ポリエステル(B)が、実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活されたことを特徴とする(16)～(24)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー用改質剤、

【0038】(26) ポリエステル(C)及び/またはポリエーテルポリオール(D)の両末端又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基がカルボン酸又はアルコールで封止されている(16)～(25)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリマー用改質剤、を提供するものである。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明の乳酸系ポリマー(A)、乳酸系ポリエステル(B)、並びにポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)とを必須成分とする乳酸系ポリマー組成物は、ポリ乳酸をはじめとする乳酸系ポリマー(A)に、該乳酸系ポリマー用改質剤(以下、単に「改質剤」ということがある)、則ち、乳酸成分(i)と、ポリエステル成分(ii)とが重量比(i):(ii)=90:10～10:90で共重合された乳酸系ポリエステル(B)、並びにポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)とを混合することにより得られる。

【0040】はじめに、本発明における乳酸系ポリマー(A)について説明する。本発明における乳酸系ポリマー(A)とは、乳酸単位(残基)を含むポリマーであって、ポリマー中の乳酸単位の重量比が90重量%以上のポリマーを意味するものとする。具体例を挙げれば、乳酸単位の繰り返しから成るポリ乳酸、乳酸成分(A-i)と、ポリエステル成分(A-ii)とが重量比(A-i):(A-ii)=100:0～90:10で共重合された乳酸系ポリエステル、又は乳酸成分(A-i)と、ポリエーテルポリオール成分(A-iii)とが重量比(A-i):(A-iii)=100:0～90:10で共重合された乳酸系ポリエーテル等が挙げられ、このうち、ポリ乳酸、乳酸成分(A-i)とポリエステル成分(A-ii)とが重量比(A-i):(A-ii)=100:0～90:10で共重合された乳酸系ポリエステルが好ましく、特にポリ乳酸が好ましい。

【0041】本発明の乳酸系ポリマー(A)の重量平均分子量は、5,000以上で有れば特に上限はないが、強度や操作性を考量した場合、10,000～500,000であることが好ましく、50,000～300,

000であればより好ましく、100,000~300,000であれば更に好ましい。

【0042】乳酸系ポリマー(A)がポリ乳酸の場合、原料としては乳酸やラクタイド等が挙げられ、これを公知慣用の方法で重合することによりポリ乳酸を得ることができる。

【0043】ただし、乳酸系ポリマー(A)を構成する乳酸単位はL体及びD体の立体異性体を有する。L-乳酸単位及びD-乳酸単位のみを含む乳酸系ポリマー

(A)は結晶化し、高融点である。本発明の乳酸系ポリマー(A)では、用途に応じて2種類の乳酸単位を種々の割合で組み合わせることにより好ましい樹脂特性を実現できる。

【0044】本発明においては、乳酸系ポリマー(A)の耐熱性、機械的物性値を考慮すると、L/D=80/20~100/0が好ましく、90/10~100/0がより好ましく、95/5~100/0が特に好ましい。また、L-乳酸単位のみを含む乳酸系ポリマー(A)とD-乳酸単位のみを含む乳酸系ポリマー(A)の混合物でも構わない。

【0045】また、ラクタイドとしては、乳酸2分子が脱水縮合で環状2量化した化合物で、立体異性体を有するモノマーであり、L-乳酸2分子からなるL-ラクタイド、D-乳酸2分子からなるD-ラクタイド、及びD-乳酸及びL-乳酸からなるmeso-ラクタイドが挙げられる。

【0046】L-ラクタイド、又はD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。本発明の乳酸系ポリエステル(B)では、用途に応じて3種類のラクタイドを種々の割合で組み合わせることにより好ましい樹脂特性を実現できる。

【0047】L-乳酸、又はD-乳酸は、一般に80~90%の水溶液で市販されている。本発明においては、乳酸水溶液を直接用いてもよく、ラクタイド同様にL及びD-乳酸の組成比を変えることにより、樹脂の融点、溶融粘性などの諸物性が調節できる。

【0048】一方、乳酸成分(A-i)と、ポリエステル成分(A-ii)とが重量比(A-i):(A-ii)=100:0~90:10で共重合された乳酸系ポリエステルの場合、上述した乳酸、ポリ乳酸もしくはラクタイド90~100重量部と、後述するジカルボン酸(A-ii a)及びジオール(A-ii b)からなるポリエステル成分(A-ii)0~10重量部とを従来公知の方法で共重合することにより得られる。

【0049】また、乳酸系ポリマー(A)が、乳酸成分(A-i)と、ポリエーテルポリオール成分(A-iii)とが重量比(A-i):(A-iii)=100:0~90:10で共重合された乳酸系ポリエーテルの場合、上述した乳酸、ポリ乳酸もしくはラクタイド90~100重量部と、後述するポリエーテルポリオール(A-iii)0~1

0重量部とを従来公知の方法で共重合することにより得られる。

【0050】ここで、ジカルボン酸(A-ia)としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられるが、炭素数2~45のジカルボン酸が好ましく、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を全ジカルボン酸成分のうち25~100重量%、好ましくは35~100重量%、好ましくは60~100重量%含有することにより好ましい。

10 【0051】ジカルボン酸(A-ia)として具体的には、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸や、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などが挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても構わない。

20 【0052】中でも、ジカルボン酸(A-ia)としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸が好ましい。

【0053】一方、ジオール(A-ii b)としては、脂肪族ジオール、芳香族ジオール等が挙げられるが、炭素数2~45のジオールが好ましく、炭素数2~10の脂肪族ジオールを全ジオールのうち60~100重量%、好ましくは70~100重量%、より好ましくは90~100重量%含有することがより好ましい。

30 【0054】ジオール(A-ii b)として具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ダイマージオールなどのジオールや、

50 【0055】エーテル酸素を有するジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキシドの共重

合体、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコール、芳香族構造を有するキシリレングリコール、フェニルエチレングリコール等が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもかまわない。

【0056】中でもエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ダイマージオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコールが好ましい。

【0057】また、ジオール以外に3価以上のポリオールを一部使用しても良い。具体的には、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、マンニトール、D-ソルビトール、リボース、イノシトール等が挙げられるが、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好ましい。

【0058】ジオールと3価以上のポリオールを合わせた全ポリオールのうち、ジオールが70~100重量%、好ましくは90~100重量%含まれていれば良く、特に好ましくはすべてジオールである場合が挙げられる。

【0059】これらのジカルボン酸成分(A-ii a)とジオール成分(A-ii b)とを重合して得られるポリエステル(A-ii)としては、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリヒドロキシカルボン酸等が挙げられ、具体的には、シュウ酸系ポリエステル、コハク酸系ポリエステル、グルタル酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、ヒメリン酸系ポリエステル、スベリン酸系ポリエステル、

【0060】アゼライン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、デカンジカルボン酸系ポリエステル、シクロヘキサンジカルボン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステル、テレフタル酸系ポリエステル、イソフタル酸系ポリエステル、ナフタレンジカルボン酸系ポリエステル、ダイマー酸系ポリエステル、水添ダイマー酸系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリブチロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバレートなどが挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても構わない。

【0061】中でも、コハク酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、アゼライン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、デカンジカルボン酸系ポリエステル、シクロヘキサンジカルボン酸系ポリエステル、ダイマー酸系ポリエステル、水添ダイマー酸系ポリエステル、ポリカプロラクトンが好ましく、特に、コハク酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、シクロヘキサンジカルボン酸系ポリ

エステル、ダイマー酸系ポリエステル、水添ダイマー酸系ポリエステルがより好ましい。

【0062】同様に、ポリエーテルポリオール(A-ii i)としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもかまわない。中でも、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコールが好ましく挙げられる。

【0063】次に、本発明の乳酸系ポリエステル(B)について説明する。本発明で用いられる乳酸系ポリエステル(B)は、乳酸成分(B-i)と、ポリエステル成分(B-ii)とを重量比(B-i):(B-ii)=90:10~10:90で共重合することにより得られる。ただし、乳酸系ポリマー(A)を十分に改質するためには、重量比(B-i):(B-ii)=70:30~30:40が好ましく、重量比(B-i):(B-ii)=60:40~30:70であればより好ましい。

【0064】ただし、乳酸系ポリマー(A)が、乳酸成分(A-i)と、ポリエーテルポリオール成分(A-iii)とが重量比(A-i):(A-iii)=90:10で共重合された乳酸系ポリエステルの場合、上述の乳酸成分(B-i)は、ポリエステル成分(B-ii)10重量部に対して90重量部未満であるものとする。

【0065】本発明の乳酸系ポリエステル(B)の重量平均分子量は5,000~300,000が好ましく、更に十分な可塑効果、引張伸度、衝撃強度、透明性、光沢性、生産性、取り扱い易さの向上を考慮すると、10,000~200,000がより好ましく、10,000~100,000であれば特に好ましい。

【0066】乳酸成分(B-i)の原料としては乳酸、ポリ乳酸もしくはラクタイドが挙げられる。一方、ポリエステル成分(B-ii)の原料としては、ジカルボン酸成分(B-ii a)とジオール成分(B-ii b)とを共重合して得られるポリエステルが挙げられる。なお、該ジカルボン酸成分(B-ii a)及び該ジオール成分(B-ii b)としては、各々すでにジカルボン酸(A-ii a)及びジオール成分(A-ii b)において定義したものと同様のものが挙げられる。

【0067】ただし、該ジカルボン酸成分(B-ii a)としては、すでにジカルボン酸(A-ii a)で挙げられたなかでも、特にコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸がより好ましいものとして挙げられる。

【0068】また、これらのジカルボン酸成分(B-ii a)とジオール成分(B-ii b)とを共重合して得られるポリエステル成分(B-ii)についても、ポリエス

ル成分(A-ii)と同様のものが挙げられる。

【0069】ただし、本発明のポリエステル成分(B-i)の原料となるポリエステルの重量平均分子量は2,000~200,000であり、5,000~100,000であればより好ましく、10,000~80,000であれば特に好ましい。

【0070】続いて、本発明のポリエステル成分(C)について説明する。本発明のポリエステル成分(C)は、ジカルボン酸成分(C-a)とジオール成分(C-b)を共重合させて得られる。

【0071】該ジカルボン酸成分(C-a)及び該ジオール成分(C-b)としては、各々すでにジカルボン酸成分(A-iiia)及びジオール成分(A-iiib)において定義したものと同様のものが挙げられる。ただし、該ジカルボン酸成分(C-a)としては、すでにジカルボン酸(A-iiia)で挙げられたなかでも、特にコハク酸、アジピン酸、セバシン酸がより好ましいものとして挙げられる。

【0072】また、これらジカルボン酸(C-a)とジオール成分(C-b)とを共重合して得られるポリエステル成分(C)についても、ポリエステル成分(A-i)と同様のものが挙げられる。

【0073】ただし、本発明のポリエステル(C)の重量平均分子量は、500~150,000であることが好ましい。更にポリエステル(C)の作用である、乳酸系ポリエステル(B)を乳酸系ポリマー(A)に分散させる効果をより好ましく発現させるには、700~70,000であればより好ましく、1,000~50,000であれば特に好ましい。

【0074】ところで、本発明のポリエステルは溶融粘性低減を目的として、ポリエステルの分岐状にしたり、ポリエステルの重量平均分子量を20,000~200,000、好ましくは20,000~150,000、より好ましくは30,000~100,000に高分子量化するために、ポリエステル成分(A-ii)、ポリエーテルポリオール成分(A-iii)、ポリエステル成分(B-ii)、ポリエステル(C)及び/又はポリエーテルポリオール(D)を酸無水物又は多価イソシアネート等と反応させることができる。

【0075】ここで酸無水物とは、1分子内に2つ以上のカルボキシル基を持つカルボン酸無水物である。カルボン酸無水物の具体例としては、例えば、無水コハク酸、無水シクロヘキサジカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物又はこれらの混合物が挙げられる。

【0076】本発明で言う多価イソシアネートとは、2つ以上のイソシアネート基を持ったものを言う。その具体例として、2官能イソシアネートの場合、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,5-トリレンジイソシアネート、トルエンジ

イソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、又はこれらの混合物が挙げられ、これらを2つ以上併用しても構わない。

【0077】3官能性以上のイソシアネートの場合、ペンタエリスリトールに2官能性イソシアネートで修飾したものに代表される、多価アルコールに2官能性イソシアネートで修飾した化合物が挙げられ、これらを2つ以上併用しても構わない。

【0078】多価イソシアネートの反応に際しては、N,N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート等のエステル重合触媒、或いはウレタン触媒を使用することが好ましい。酸無水物、多価イソシアネートの使用量は、ポリエステルの0.01重量%~5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1重量%~1重量%である。

【0079】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、驚くべきことに、ポリマーの溶解度パラメータ(σ)をそのポリマーの密度(ρ)で割った σ/ρ 値が一つの指針となることが明らかとなった。

【0080】ここで該 σ/ρ 値について説明する。溶解度パラメータ σ は、Fedorsの提唱した計算方法に則れば、容易に計算可能である。これを、既知のポリマー密度値で割ることによって、目的の数値を得ることができるが、ポリマーの設計段階で密度を知ることが、構造によっては困難である。一方、溶解度パラメータ σ の評価によく用いられるHoyの提唱した式によれば、置換基定数が単位体積あたりのモル溶解熱に換算してあるため、 σ/ρ 値が容易に計算可能である。

【0081】本発明では、多くの構造に対して本式が適用可能であることを見るために、Hoyの計算式(ディー・アール・ポール、シーモール・ニューマン編、「ポリマーブレンド」1巻、アカデミックプレス、46-47頁(1978)(英語標記;D.R.PAUL and SEYMOUR NEWMAN, POLYMER BLENDS, vol.1, ACADEMIC PRESS, p.46-47 (1978))により得られる値を用いた。Hoyの求めた置換基定数を、ポリマーの繰り返し単位あたりの数値として算出するものである。すなわち、 $\sigma/\rho = \sum F_i / M$ (但し、 F_i が置換基定数、 M が繰り返し単位あたりのモル分子量)で示されるものである。

【0082】本発明は一概にこの数値に制限されるものではないが、本発明の乳酸系ポリマー組成物は、乳酸系ポリマー(A)の σ/ρ 値をX1、乳酸系ポリエステル(B)を構成しているポリエステル成分(B-ii)の σ/ρ 値をX2、ポリエステル(C)及び/またはポリエーテルポリオール(D)の σ/ρ 値をX3とした場合、X1が7.7 \leq X1<9、X2がX1<X2<10、1、X3がX1<X3 \leq X2であることが好ましく、さらにX1が7.7 \leq X1<8.6、X2がX1<X2<

10

20

30

40

50

9、X3が $X1 < X3 \leq X2$ であることが好ましく、特にX1が7、 $7 \leq X1 < 8$ 、5、X2が $X1 < X2 < 8$ 、7、X3が $X1 < X3 \leq X2$ であることが好ましい。

【0083】次に、本発明のポリエステル（すなわち、ポリエステル成分（A-ii）及びポリエステル成分（B-ii）の原料となるポリエステル、並びにポリエステル（C））の製造方法について説明する。

【0084】ジオール成分とジカルボン酸成分をモル比1：1～1.5：1の割合で仕込み、窒素雰囲気下にて130℃～220℃まで1時間に5～10℃の割合で徐々に昇温させながら攪拌して水を留去する。6～12時間反応後、10～0.1KPaで徐々に減圧度を上げながら過剰のグリコールを留去する。2～3時間減圧後、エステル交換触媒、及び酸化防止剤を添加して0.5KPa以下で減圧しながら230℃で4～12時間反応すると粘性の高いポリエステルが得られる。

【0085】また、このポリエステルに酸無水物又は多価イソシアネートを更に添加する場合、カルボン酸無水物では180℃～210℃、0.5～0.1KPaで減圧し、多価イソシアネートの場合は常圧で約3時間反応を行うことにより高分子量のポリエステルが得られる。

【0086】次に、乳酸系ポリマー（A）における乳酸系ポリエステル、及び乳酸系ポリエステル（B）の共重合方法について説明する。ポリ乳酸ブロックと結合させるという方法では、ポリエステル成分とラクタイドとを、重合触媒の存在下で共重合する方法がもっとも簡便であるが、本発明はこの方法に限られるものではない。例えば、ラクタイドを出発原料にせず、乳酸を重縮合したポリ乳酸をポリエステル存在下で更に脱水、重縮合することによってポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得ることもできる。

【0087】ポリエステル成分とラクタイドの共重合法としては、窒素或いはアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、ラクタイドと乾燥させたポリエステルの所定の混合比で100℃～180℃で混合して溶解する。この際、必要に応じてこれらの合計重量に対して2～30重量部のトルエン等の非反応性溶剤を用いてもよい。更に、140～220℃で重合触媒（例えば、オクタン酸錫）をポリエステル及びラクタイドの合計量に対して50～2000ppmを添加し、1～8時間ほど重合することで得られる。

【0088】用いる重合触媒としては、一般にエステル化触媒、開環重合触媒として知られる触媒はいずれも使用可能であり、例えば、Sn、Ti、Zr、Zn、Ge、Co、Fe、Al、Mn等のアルコキサイド、酢酸塩、酸化物、塩化物等が用いられる。中でも、オクチル酸錫、ジブチルスズジラウレート、テトライソプロピルチタネート、テトラブトキシチタン、チタンオキシアセ

鉄（III）エトキサイド、アルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウムアセチルアセトナートは反応が早く好ましい。

【0089】また、ラクタイドは種々の溶剤に可溶であり、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、クロロベンゼン等の溶媒を用いて共重合することができる。乳酸系ポリエステルの重合反応は、ポリエステルの末端水酸基に重合開始剤が反応し、これがラクタイドの開環重合を開始するという機構によって共重合反応が進行すると考えられる。

【0090】得られた乳酸系ポリエステル中の残留ラクタイドは、保存安定性の低下や成形機にラクタイドが付着する等の悪影響を起こすため除去することが望ましい。その方法としてはポリマーをクロロホルム等の良溶媒に溶解後メタノール等の貧溶媒で再沈させる方法、ポリマーに触媒失活剤を添加後減圧脱揮する方法がある。

【0091】また、乳酸系ポリエステルの共重合後に、溶媒により重合触媒を抽出除去するか、触媒失活剤により重合触媒を失活させることが本発明の改質剤の保存安定性を更に向上させる上で望ましい。これは、本発明の乳酸系ポリマー用改質剤は、乳酸系ポリマーに溶解混練し該乳酸系ポリマーの物性を向上させるために用いられることから、溶解混練の際に、乳酸系ポリマーが重合触媒の逆反応による分解促進を防止するのに有利であることから、乳酸系ポリエステルの重合触媒を除去又は失活させておくことが好ましい。

【0092】重合触媒を抽出除去する具体的方法には、メタノール／塩酸水溶液或いはアセトン／塩酸水溶液に、乳酸系ポリエステルペレットをつけ込んだり、溶液状態でメタノール／塩酸溶液に混合してポリマーを沈殿化させながら洗浄するような方法が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去することが可能である。

【0093】また触媒失活剤を乳酸系ポリエステルの製造もしくは製造後に添加することにより、乳酸系ポリエステルの製造に用いた重合触媒を失活させることができる。触媒失活剤は通常、キレート様の形態で乳酸系ポリエステル中の重合触媒に付着し乳酸系ポリエステルに含有されるが、更に溶剤洗浄等により除去してもよい。

【0094】本発明に用いる触媒失活剤の添加量は、乳酸系ポリエステルの製造の際に用いる触媒の種類、反応条件によって異なるが、用いられた重合触媒を失活させる量であれば良く、乳酸系ポリエステル重合反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、通常、使用触媒1重量部に対し、0.001～10重量部、好ましくは、0.1～5重量部を添加する。また製造された乳酸系ポリエステルに、触媒失活剤を添加、混練してもよい。

【0095】本発明に用いる触媒失活剤は、特にキレート化剤及び／又は酸性リン酸エステル類が好ましい。本

発明に用いるキレート化剤成分としては、特に限定されないが、具体的には、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、しゅう酸、リン酸、ピロリン酸、アリザリン、アセチルアセトン、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、カテコール、4-メープチルカテコール、L(+)-酒石酸、DL-酒石酸、グリシン、クロモトロップ酸、ベンゾイルアセトン、クエン酸、没食子酸、ジメルカプトプロパノール、トリエタノールアミン、シクロヘキサジ

アミン四酢酸、ジトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸が挙げられる。
 【0096】また、本発明で使用される酸性リン酸エステル類は、乳酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断抑制効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指すものである。

【0097】具体的には、酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸モノプロピル、リン酸ジプロピル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノペンチル、リン酸ジペンチル、リン酸モノヘキシル、リン酸ジヘキシル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノ2-エチルヘキシル、リン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、リン酸モノイソデシル、リン酸ジイソデシル、リン酸モノウンデシル、リン酸ジウンデシル、リン酸モノドデシル、リン酸ジドデシル、リン酸モノテトラデシル、リン酸ジテトラデシル、リン酸モノヘキサデシル、リン酸ジヘキサデシル、リン酸モノオクタデシル、リン酸ジオクタデシル、リン酸モノフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノベンジル、リン酸ジベンジルなど、

【0098】ホスホン酸エステルとしては、ホスホン酸モノメチル、ホスホン酸モノエチル、ホスホン酸モノプロピル、ホスホン酸モノイソプロピル、ホスホン酸モノブチル、ホスホン酸モノペンチル、ホスホン酸モノヘキシル、ホスホン酸モノオクチル、ホスホン酸モノエチルヘキシル、ホスホン酸モノデシル、ホスホン酸モノイソデシル、ホスホン酸モノウンデシル、ホスホン酸モノドデシル、ホスホン酸モノテトラデシル、ホスホン酸モノヘキサデシル、ホスホン酸モノオクタデシル、ホスホン酸モノフェニル、ホスホン酸モノベンジルなど、

【0099】アルキルホスホン酸としては、モノメチルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、モノエチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸、モノプロピルホスホン酸、ジプロピルホスホン酸、モノイソプロピルホスホン酸、ジイソプロピルホスホン酸、モノブチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸、モノペンチルホスホン酸、ジペンチルホスホン酸、モノヘキシルホスホン酸、ジヘキシルホス

ホン酸、イソオクチルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、モノエチルヘキシルホスホン酸、ジエチルヘキシルホスホン酸、モノデシルホスホン酸、ジデシルホスホン酸、モノイソデシルホスホン酸、ジイソデシルホスホン酸、モノウンデシルホスホン酸、

【0100】ジウンデシルホスホン酸、モノドデシルホスホン酸、ジドデシルホスホン酸、モノテトラデシルホスホン酸、ジテトラデシルホスホン酸、モノヘキサデシルホスホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、モノオクタデシルホスホン酸、ジオクタデシルホスホン酸などや、モノフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、モノベンジルホスホン酸、ジベンジルホスホン酸など、及びそれらの混合物を挙げることができる。酸性リン酸エステル類成分は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系ポリエステルとの反応性に優れ、重合触媒の失活に優れた効果を示す。

【0101】本発明において、実質的に重合触媒を含まないとは、ポリマー中の重合触媒を70ppm以下、好ましくは0~50ppmにすることを意味するものとする。

【0102】本発明の乳酸系ポリエステル(B)は、開環共重合の場合、通常の反応釜を使用して製造することも可能であるし、これを連続製造に対応したCSTR式の製造装置を用いることができる。より高粘度のものに関しては、通常の反応釜を使用した共重合反応では攪拌効率が低下し、局部加熱による着色や反応率の低下を招く。このような場合には、横型反応器や、均一に攪拌され、せん断応力の小さいスタティックミキサーの使用が好ましい。

【0103】またスタティックミキサーのみで本反応を行うこともできるが、粘度が低い段階では通常の反応釜を使用し、重合後期の高粘度化する前にスタティックミキサーを使用する方法が重合開始剤を均一に混合するという意味で更に好ましい。

【0104】乳酸系ポリエステルの室温における粘弾性は、共重合に用いる脂肪族ポリエステルを構成するジオールの主鎖の炭素数が多いほど軟質となる。また、ダイマー酸と併用する場合はジカルボン酸量が増えるに従い軟質となる。

【0105】次に、乳酸を原料とした製造方法について述べる。乳酸の重縮合は、様々な技術が開示されている。本発明においては、乳酸系ポリマーの分子量5,000以上であれば効果がみられるので、ポリ乳酸ブロックの分子量は所望の分子量、組成比とポリエステル末端基数で自ずと決まってくる。これは、次のステップで、ポリエステルと重縮合する関係上、分子量が高すぎるとブロック共重合化が末端基の減少により困難となるためである。

【0106】一方、乳酸の重縮合時には溶媒を用いなくともよいが、より分子量を高める場合には、トルエン、

キシレンなど水を共沸しやすい溶媒を選択して溶媒を留去して重合を進める方法も可能である。

【0107】共重合は、ポリ乳酸とポリエステルを混合し、加熱して重縮合を進めるが、このとき、仕込量に対して末端基量を調整するために、ジオールやジカルボン酸を添加してもよい。重縮合は、乳酸ブロックの分解を防ぐため、200℃以下での反応が好ましく、分子量をより増加させるためには反応後期においては、オクタン酸スズなどのエステル交換触媒を添加して1kPa以下に減圧することが好ましい。

【0108】また本発明に用いる乳酸系ポリエステル(B)、ポリエステル(C)及びポリエーテルポリオール(D)は、その両末端又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基が、カルボン酸又はアルコールで封止されていてもよい。これは、乳酸系ポリエステル(B)、ポリエステル(C)及びポリエーテルポリオール(D)の水酸基や、ポリエステル(C)のカルボン酸基が、ブレンド時に母体ポリマーの分子量を低下させる恐れがあり、乳酸系ポリエステル(B)、ポリエステル(C)及びポリエーテルポリオール(D)の末端を封止しておくことは、この分子量低下防止に効果がある。特に、分子量が10,000以下の場合、末端基数が多いので封止した方が好ましい。

【0109】本発明の乳酸系ポリマー用改質剤である乳酸系ポリエステル(B)、ポリエステル(C)及びポリエーテルポリオール(D)は、そのまま乳酸系ポリマー(A)と混練してもよいし、予め乳酸系ポリマー(A)と一緒に個別に高濃度でブレンドしたマスターバッチとして用いてもよい。

【0110】混練条件は、添加する乳酸系ポリマー(A)の融点以上での混練となることから、180～240℃前後であることが好ましい。200℃を大きく超える場合は、乳酸系ポリマーの分子量低下をふまえて、混練時間や混練回転数などを調整する必要がある。

【0111】混練機器は、押し出し機やニーダー、バッチ式混練機などが用いられる。また、反応釜中での混練や、粘性の高い場合はスタティックミキサーを用いたブレンドも可能である。溶剤を用いての湿式ブレンドでも同様なブレンドが可能であるが、溶剤を脱揮する際には、高温下で減圧し、ポリマーの分離を防ぐため短時間で行う方が好ましい。

【0112】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、Tダイキャスト成形やインフレーション成形等の押出成形により容易にフィルムに加工できる。また、複数の押出機による多層化を行うことも可能である。なお、通常厚みによりシート、フィルムを慣用的に使い分けているが、本発明では混乱を避けるためにフィルムに一元化した。本発明のフィルムとしての厚みは5μm～1mmまでのことを言う。乳酸系ポリマー組成物は、吸湿性が高いため加水分解しやすく、フィルム等の包装材の加工にあた

っては、一般的な単軸押出機で容易に可能であるが水分管理が重要となり、ベントを付設した二軸押出機を用いると、脱水効果が高いため、事前乾燥は必要なく、効率的な成膜が可能である。

【0113】スクリューは、通常のL/Dが20～50程度のフルフライトタイプで良く、ベントを付設しても良い。単軸押出機を使用する時には、押出機内での加水分解を避けるため真空乾燥器等により除湿乾燥を行い、原料中の水分を50ppm以下に抑えるのが好ましい。適正な押出温度は使用する乳酸系ポリマー組成物の分子量、残存ラクタイド量によって異なるが、流動開始温度以上が望ましい。

【0114】Tダイキャスト成形で乳酸系ポリマー組成物をフィルム化する際の溶融温度は、特に限定されないが、通常、ポリマーの融点より10～60℃高い温度である。溶融押し出されたシートは、通常、所定の厚みになるようにキャストイングされ、必要により冷却される。その際、シート厚みが厚い場合は、タッチロール、エアナイフ、薄い場合には静電ビンニングを使い分けることにより均一なフィルムとする。

【0115】成膜されたフィルムは、ガラス転移温度以上、融点以下の温度でテンター方式やインフレーション方式等で、一軸および二軸に延伸することができる。延伸処理を施すことにより、分子配向を生じさせ、耐衝撃性、剛性、透明性等の物性を改良することが出来る。一軸延伸の場合は、ロール法による縦延伸又はテンターによる横延伸により、縦方向又は横方向に1.3～10倍延伸するのが好ましい。

【0116】二軸延伸の場合はロール法による縦延伸及びテンターによる横延伸が挙げられ、その方法としては、一軸目の延伸と二軸目の延伸を逐次的に行っても、同時に行っても良い。延伸倍率は縦方向及び横方向にそれぞれ1.3～6倍延伸するのが好ましい。延伸倍率がこれ以上低いと十分に満足し得る強度を有するフィルムが得難く、また、高いと延伸時にフィルムが破れてしまい良くない。なおシュリンクフィルム等の特に加熱時の収縮性を要求するような場合には、一軸或いは二軸方向への3～6倍等の高倍率延伸が好ましい。

【0117】延伸温度は、乳酸系ポリマーのガラス転移点(以後、T_gと称する)T_g～(T_g+50)℃の範囲が好ましく、更に好ましくはT_g～(T_g+30)℃の範囲である。延伸温度がT_g未満では延伸が困難であり、(T_g+50)℃を越えると延伸による強度向上が認められないことがある。

【0118】また耐熱性を向上させる為、延伸直後にヒートセットを行い、歪の除去或いは結晶化を促進することにより耐熱特性を向上させることもできる。また、耐熱性を向上するために、延伸後その緊張下で熱セット処理を行うと、歪の除去或いは結晶化を促進することにより耐熱特性を向上させることができる。熱セット処理温

度は結晶化温度（ T_c ）より20℃低い温度から、乳酸ポリマーの融点未満の温度で行うことができ、好ましくは70～150℃、より好ましくは、90～150℃で行うと耐熱性だけではなく、引張伸び等のフィルム物性も向上するため望ましい。

【0119】熱セット処理時間は通常1秒から30分間であるが、生産性等の実用性を考えた場合、この時間は短い程良いため、好ましくは1秒～3分間、より好ましくは1秒～1分間である。

【0120】これらフィルム成膜の際に、一般的なフィラ、例えばタルク、炭酸カルシウム、シリカ、クレ、ケイソウ土、バーライト等の無機系充填剤、或いは木粉等の有機系充填剤を混入添加しても良い。

【0121】また、本発明の乳酸系ポリマー組成物には、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）、ブチル・ヒドロキシアニソール（BHA）の様な酸化防止剤、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、および、磷酸エステル、イソシアネート、カルボジイミド等の安定剤を使用し、成形時の熱的安定性を向上させることができる。これらの安定剤の添加量は、特に限定されるものではないが、乳酸系ポリマー組成物重量に対して、通常0.1～10%の量で添加することが好ましい。

【0122】またステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸類、鉱油、流動パラフィン、エチレンビスステアリルアミド等の滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸エステル等の非イオン系、アルキルスルホン酸塩等のイオン系等の界面活性剤、酸化チタン、カーボンブラックの様な着色剤等の添加も何等差し支えない。

【0123】また、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の無機系発泡剤、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、スルホニルヒドラジド等の有機系発泡剤等の添加により、もしくはペンタン、ブタン、フロン等の発泡剤を本発明ポリマーに事前に含浸させるか、押出工程の途中で押出機内に直接供給することにより発泡体とすることもできる。また押出ラミ、ドライラミ或いは共押出により紙、アルミホイル或いは他の分解性ポリマーフィルムとの積層化も可能である。

【0124】フィルムの二次加工法としては、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法等が利用できる。本発明の乳酸系ポリマー組成物のフィルム化は、汎用樹脂のフィルム製造に使用されている既存装置を用い、成形することが可能である。

【0125】真空成形、真空圧空成形の場合には、ブラグアシスト成形を行っても良い。延伸フィルムについては圧空成形を行うのが好ましい。なおこれら成形時に金型の加熱、冷却も任意に併用することができる。特に、金型を結晶化温度以上に加熱し、結晶化を積極的に進めることにより耐熱性能を向上させることもできる。

【0126】インフレーション成形の際には、通常のサーキュラーダイ、エアリングを備えた成形装置で容易に成形でき、特別の付属装置は必要としない。なおこの際偏肉を避けるため、ダイ、エアリング或いはワインダーの回転を行っても良い。

【0127】フィルム製造については、横ビロー製袋機、縦ビロー製袋機、ツイストバック製袋機等通常の製袋機で容易にヒートシールし、袋状物を得ることができる。

【0128】これらフィルム以外の加工製品を得る際には、通常の射出成型機を用いて容器等の型物を問題なくを得ることができる。

【0129】またブロー成形も容易で、既存の成型機を使用することにより単層、多層ボトルを容易に成形を行うことができる。プレス成形についても特段の問題はなく通常の成型機で単層或いは積層製品を得ることができる。

【0130】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、引張強度に優れており、例えばポリ乳酸に乳酸系ポリマー用添加剤を6重量部添加するだけで、10%未満の伸度が最低でも50%以上の伸度を付与する事ができる。このように、本発明の乳酸系ポリマー組成物は、改質剤の添加量を調整することにより実施例に記載の方法で、30%以上、好ましくは50～1000%、更に好ましくは80～800%の引張強度を有する。

【0131】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、耐衝撃強度に優れている。例えばIZOD衝撃強度において、ポリ乳酸に乳酸系ポリマー用添加剤を6重量部添加するだけで、2（kJ/m²）が、1.5倍の（3kJ/m²）以上に、また、デュボン衝撃強度においても、無延伸フィルムで0.2（J）が1.5倍の0.3（J）以上に、フィルムインパクトでは無延伸フィルムで0.7（J）が1（J）以上のフィルムインパクトになる。添加量を多くすれば、それ以上の耐衝撃強度が得られる。このように、本発明の乳酸系ポリマー組成物は、改質剤の添加量を調整することにより、実施例に記載の方法で、3（kJ/m²）以上、好ましくは3～20（kJ/m²）のIZOD衝撃強度を有し、または、無延伸フィルムで0.25J以上、好ましくは0.3～5Jのデュボン衝撃強度を有し、または、延伸フィルム或いは延伸熱セットフィルムで1J以上、好ましくは1～10Jのフィルムインパクトを有する。

【0132】これら引張強度と耐衝撃強度を同時に改良できるため、乳酸系ポリエステル（B）と、ポリエステル（C）及び／又はポリエーテルポリオール（D）とからなる乳酸系ポリマー用改質剤が乳酸系ポリマー（A）に対し、優れた改質効果があることが理解できる。

【0133】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、柔軟性においても優れている。例えば1%シーカントモジュラスの場合、ポリ乳酸に乳酸系ポリマー用改質剤を6重量

部添加するだけで、3.2 GPaを3 GPa以下に低減させることができる。このように、本発明の乳酸系ポリマー組成物は、改質剤の添加量の種類を変えることにより、実施例に記載の方法で、3 GPa以下、好ましくは2.9～0.5 GPaの曲げ弾性率、または、3 GPa以下、好ましくは2.9～0.5 GPaの1%シーカントモジュラスを達成することもできる。

【0134】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、透明性においても優れており、添加量を30重量部以下に押さえれば、200 μmの厚さのプレスシートでヘイズ30%以下の透明なフィルムが得られ、添加量の種類を変えたり、添加量が少ない場合は10%以下の更に透明なフィルムを得ることができる。

【0135】また、光沢性も優れており、添加量を30重量部以下に押さえれば、フィルム、延伸フィルム、延伸熱セットフィルムの種類や厚さに関わらず、グロスで50%以上の光沢に優れたフィルムが得られ、添加量の種類を変えたり、添加量が少ない場合は80%以上の更に良好な光沢性を持つフィルムを得ることができる。

【0136】本発明の乳酸系ポリマー組成物を用いた成形物(12×12 cm正方形、200 μm厚のフィルム)を35℃、湿度80%の恒温恒湿器に放置したとき、成形物表面から60日以上ブリード物が現れない。

【0137】本発明で得られる乳酸系ポリマー組成物は、良好な生分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月の間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。またコンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0138】本発明の乳酸系ポリマー用改質剤を含んだ乳酸系ポリマー組成物は、成形用樹脂、フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤樹脂、医療用材料、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料、繊維材料、不織布材料等、特に包装材料、接着剤、発泡樹脂材料、繊維材料、不織布材料として有用である。

【0139】包装材料としては、例えば、フィルムとしてはトレイ、カップ、皿、プリスター、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

【0140】また、その他の用途としてブロー成形品としても有用に用いられ、例えば、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、また衛生用品として、紙おむつ、生理用品、更には、医療用として人工腎臓、縫合糸等に、また農業資材として、発芽シート、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農業及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生シート、苗木ポット等に有用である。

【0141】また、農業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペン等の文房具等に有用である。

【0142】また紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、ブリベイクカード、風船、バンティーストッキング、ヘアキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、ブラ手袋、ヘアキャップ、ローブ、中空糸、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等が挙げられる。

【0143】本発明の乳酸系ポリマー用改質剤中の乳酸系ポリエステル(B)は、乳酸系ポリマー(A)の引張伸度、耐衝撃強度、柔軟性等の機械的物性値を向上させる改質剤として主に作用しているものと考えられる。一方、ポリエステル(C)及びポリエーテルポリオール(D)は、乳酸系ポリマー(A)の柔軟性の効果もあるが、ブリードしない程度の添加量ではその効果が薄く、主な作用は乳酸系ポリエステル(B)を乳酸系ポリマー(A)中に最適に分散させる、いわゆる分散剤として作用しているものと考えられる。

【0144】このように本発明の乳酸系ポリエステル(B)、並びにポリエステル(C)及びポリエーテルポリオール(D)からなる新規の改質剤を添加した新規の乳酸系ポリマー組成物は、ブリードアウトを起こしにくく、透明性を維持したまま、ポリ乳酸をはじめとする乳酸系ポリマーに、柔軟性、耐衝撃性及び引張伸度を付与することができる。

【0145】さらに本発明の乳酸系ポリマー組成物は、包装材料、射出成形品、スパンボンド、接着剤、農業用フィルム、発泡体、繊維及び不織布等に優れた性能を示し有用である。特に包装材料は透明性及びグロス値に優れた性能を示す。

【0146】

【実施例】以下に実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、特に断りが無い限り、本発明において「%」又は「部」は、各々「重量%」又は「重量部」を表すものとする。

【0147】実施例で行った測定は以下の通りである。(分子量測定)GPC測定装置(以下、GPCと略す。東ソー(株)製HLC-8020、カラム温度40℃、テトラヒドロフラン溶媒)によりポリスチレン標準サンプルとの比較で測定した。

(熱的物性測定)DSC測定装置(以下、DSCと略す。セイコー電子工業(株)製DSC220C)を用い、昇温速度10℃/minで測定した。

(引張試験及び曲げ試験)JIS K 7127及び7203に基づき、((株)島津製作所製AGS-H)を

用い、射出成形物の場合、引張速度5mm/min、曲げ速度2mm/min、フィルムの場合、引張速度10mm/minで測定した。

(透明性測定以下ヘイズと略)濁度計(日本電色工業(株)製ND-1001DP)にて測定した。

(光沢性測定以下グロスと略)GLOSS METER(日本電色工業(株)製)にて測定した。

(IZOD衝撃強度以下IZODと略)POE2000(GRC社製)にて測定した。

(ピカット軟化点温度測定)HDT, VSPT, TETTER(株)東洋精機製)にて測定した。

(デュボン衝撃強度測定)JISK 5400のデュボン衝撃強度測定法を用いて、一定重さの重錘の高さを変えて落下させ、破壊の有無により、得られたフィルムの50%破壊エネルギーを求めた。フィルムとの打突部は鋼製であり、半径6.3mmの滑らかな半球状である。(ウエシマ製作所製)。

(MIT耐折強度測定)MIT耐揉疲劣試験機(株)東洋精機製)にて測定した。

【0148】(参考例1)(ポリエステル合成) 20
攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lセバブルフラスコに、ダイマー酸(コグニス社製「エンボール1062」;炭素数18の脂肪酸不飽和カルボン酸の2量体)(DAH)561gとプロピレングリコール(PG)106gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、脂肪酸ポリエステルA-1を得た。このポリマーは室温でも低粘度の液体であり、その数平均分子量はポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略す)で2,800、重量平均分子量は5,300であった。

【0149】(参考例2)(ポリエステル合成)
攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lセバブルフラスコに、ダイマー酸(コグニス社製「エンボール1061」)(DAH)561gとプロピレングリコール(PG)99gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して8時間攪拌した。その結果、数平均分子量27,000、重量平均分子量50,000、室温で高粘度の液体である脂肪酸ポリエステルA-2を得た。

【0150】(参考例3)(ポリエステル合成)
攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ダイマー酸(コグニス社製「エンボール1061」)(DAH)8.41kgとプロピレングリコール(PG)1.54kgを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する

水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間攪拌した。その後、数平均分子量3,000のジオール型ポリプロピレングリコール(PPG)21.8kgを添加し、窒素気流下で160℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキンドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して8時間攪拌した。結果、数平均分子量は39,000、重量平均分子量は73,000、室温で流動性のある脂肪酸ポリエステルA-3を得た。

【0151】(参考例4)(ポリエステル合成)
攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lセバブルフラスコに、セバシン酸(SeA)404g、プロピレングリコール(PG)106g、1,6-ヘキサジオール(1,6HD)90gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキンドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して8時間攪拌した。その結果、数平均分子量21,000、重量平均分子量40,000、室温で固体の脂肪酸ポリエステルA-4を得た。

【0152】(参考例5)(ポリエステル合成)
攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lセバブルフラスコに、アジピン酸(AA)184g、ヘンケル社製エンボール1061(DA)303g、エチレングリコール(EG)95g、1,3-ブチレングリコール(1,3BG)81gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を80ppm添加し、5kPaまで減圧して3時間攪拌した。反応後にピロメリット酸二無水物(PMDA)を13g添加し、210℃で5KPaで減圧しながら3時間攪拌した。その結果、数平均分子量39,000、重量平均分子量89,000の脂肪酸ポリエステルA-5を得た。

【0153】(参考例6)(ポリエステル(C)合成)
攪拌器、精留器、ガス導入管を付した3Lセバブルフラスコに、アジピン酸(AA)1169g、プロピレングリコール(PG)821gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキサイドを80ppm添加し、0.5kPaまで減圧して6時間攪拌した。その結果、数平均分子量は14,000、重量平均分子量は26,000、室温で高粘度の脂肪酸ポリエステルC-1を得た。

【0154】(参考例7)(ポリエステル(C)合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1Lセバラブルフラスコに、セバシン酸 (SeA) 404 g、1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG) 243 gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタニテトラブトキサイドを70ppm添加し、0.1kPaまで減圧して6時間攪拌した。その結果、数平均分子量は21,000、重量平均分子量は41,000、室温で高粘度の脂肪族ポリエステルC-2を得た。

【0155】(参考例8)(ポリエステル(C)の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した5Lセバラブルフラスコに、アジピン酸(AA)1900g、1, 3-ブチレングリコール(1, 3BG)440g、1, 4-ブチレングリコール(1, 4BG)440gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら200℃まで昇温後、1時間攪拌した。これを170℃まで下げ、2-エチルヘキシルアルコール847g添加して1時間攪拌し、ポリエステル末端を封止した。その結果、数平均分子量は980、重量平均分子量は1,900、室温で低粘度の脂肪族ポリエステルC-3を得た。

【0156】(参考例9)(ポリエステル(C)の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した300mLセバラブルフラスコに、アジピン酸(AA)146g、エチレングリコール(EG)42gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら180℃まで昇温後、1時間攪拌した。これを170℃まで下げ、n-オクチルヘキシルアルコール43g添加して1時間攪拌し、ポリエステル末端を封止した。その結果、数平均分子量は700、重量平均分子量は1,400、室温で低粘度の脂肪族ポリエステルC-4を得た。

【0157】(参考例10)(ポリエステル(C)の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した300mLセバラブルフラスコに、コハク酸(SuA)118g、プロピレングリコール(PG)77gを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温後、1時間攪拌した。これを170℃まで下げ、n-オクチルヘキシルアルコール16.8g添加して1時間攪拌し、ポリエステル末端を封止した。その結果、数平均分子量は2,700、重量平均分子量は5,200、室温で低粘度の脂肪族ポリエステルC-5を得た。

【0158】(実施例1)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例1で合成したA-1を100gと、L-ラクタイ

D(L-LD)96g、D-ラクタイド(D-LD)4gトルエン15gを300mLセバラブルフラスコに入れ、180℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、180℃で3.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-1は、数平均分子量4,300、重量平均分子量7,000、

10 残留ラクタイドn. d. の共重合体であった。

【0159】(実施例2)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例2で合成したA-2を80gと、L-LDを80gとを200mLセバラブルフラスコに入れ、180℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ250ppmを添加し、180℃で3.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.2kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-2は、数平均分子量30,000、重量平均分子量57,000、残留ラクタイドn. d. の共重合体であった。

【0160】(実施例3)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例2で合成したA-2を70gと、L-LDを30gとを200mLセバラブルフラスコに入れ、180℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で2時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを600ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.0時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-3は、GPCで数平均分子量28,000、重量平均分子量46,000、残留ラクタイド0.1wt%の共重合体であった。

【0161】(実施例4)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例2で合成したA-2を30gと、L-LDを70gとを200mLセバラブルフラスコに入れ、180℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、180℃で3時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを400ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.0時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-4は、GPCで数平均分子量58,000、重量平均分子量112,000、残留ラクタイドn. d. の共重合体であった。

【0162】(実施例5)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例3で合成したA-3を13kg、L-LDを13kg及びトルエン3kgとを50L反応槽に入れ、18

0℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ250ppmを添加し、180℃で3時間攪拌した。重合終了後エチルヘキサン酸ホスフェートを400ppm添加し、更に15分間攪拌後、ギアポンプで80kPaに減圧された10Lの減圧脱揮槽に連続的に送液して脱トルエンを行い、更にギアポンプでポリマーを0.1kPaに減圧されたベント付2軸押出機に送液し、未反応の残留ラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-5は、数平均分子量41,000、重量平均分子量73,000、残留ラクタイドn. d. の共重合体であった。

【0163】(実施例6)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

コハク酸、アジピン酸、1,4ブタンジオール及びジソシアネートからなるポリエステル(昭和高分社製「ピオノーレ3010」)を100gと、L-LDを100gとを300mlセパラブルフラスコに取り、175℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で3時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-6は、数平均分子量51,000、重量平均分子量100,000、残留ラクタイド0.1wt%の共重合体であった。

【0164】(実施例7)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例4で合成したA-4を300g、L-LDを300g、トルエン60gを1Lセパラブルフラスコに取り、175℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で4時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に10分間攪拌後、0.3kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-7は、数平均分子量26,000、重量平均分子量48,000、残留ラクタイド0.2wt%の共重合体であった。

【0165】(実施例8)(乳酸系ポリエステル(B)の重合)

参考例5で合成したA-5を100gと、L-LDを100gとを200mlセパラブルフラスコに取り、185℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で3時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリエステルB-8は、数平均分子量46,000、重量平均分子量98,000、残留ラクタイドn. d. の共重合体であった。

【0166】(実施例9)(乳酸系ポリマー(A)の合

成)

L-LDを190g、D-LDを6g、meso-LDを4g、トルエン10mlを300mlセパラブルフラスコに取り、185℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ250ppmを添加し、185℃で3時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られたPLA2は、数平均分子量129,000、重量平均分子量241,000、残留ラクタイドn. d. であった。

【0167】(実施例10)(乳酸系ポリマー(A)の合成)

参考例2で合成したA-2を3g、L-LDを97g、トルエン10mlを300mlセパラブルフラスコに取り、185℃で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ250ppmを添加し、180℃で3時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加し、更に15分間攪拌後、0.3kPaで1.5時間減圧脱揮を行い、未反応のラクタイドを除去した。得られた乳酸系ポリマーPLA3は、数平均分子量121,000、重量平均分子量226,000、残留ラクタイドn. d. の共重合体であった。

【0168】(実施例11)(乳酸系ポリマー組成物(P-1)の合成)

ポリ乳酸(島津製作所社製「ラクティ」、PLA1と称する。重量平均分子量250,000、数平均分子量160,000)を100重量部と、実施例1で合成した乳酸系ポリエステル(B-1)を6重量部と、参考例7で合成したポリエステル(C-1)を6重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-1)は、DSC測定から、ガラス転移温度が57℃、融点が171℃であった。該P-1を加工した種々の物性測定結果を表5-1に示す。

【0169】(実施例12)(乳酸系ポリマー組成物(P-2)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-1)を19重量部と、ポリエステル(C-1)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-2)は、DSC測定から、ガラス転移温度が55℃、融点が170℃であった。該P-2を加工した種々の物性測定結果を表5-1に示す。

【0170】(実施例13)(乳酸系ポリマー組成物(P-3)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-1)を36重量部と、ポリエステル(C-1)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物

(P-3)は、DSC測定から、ガラス転移温度が54℃、融点が170℃であった。該P-3を加工した種々の物性測定結果を表5-1に示す。

【0171】(実施例14)(乳酸系ポリマー組成物(P-4)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-2)を1重量部と、ポリエステル(C-1)を5重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-4)は、DSC測定から、ガラス転移温度が58℃、融点が171℃であった。該P-4加工した種々の物性測定結果を表5-1に示す。

【0172】(実施例15)(乳酸系ポリマー組成物(P-5)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-2)を40重量部と、ポリエステル(C-1)を20重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-5)は、DSC測定から、ガラス転移温度が54℃、融点が169℃であった。該P-5を加工した種々の物性測定結果を表5-1に示す。

【0173】(実施例16)(乳酸系ポリマー組成物(P-6)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-3)を6重量部と、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコールを6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-6)は、DSC測定から、ガラス転移温度が56℃、融点が171℃であった。該P-6を加工した種々の物性測定結果を表5-2に示す。

【0174】(実施例17)(乳酸系ポリマー組成物(P-7)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-3)を19重量部と、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコールを6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-7)は、DSC測定から、ガラス転移温度が54℃、融点が169℃であった。該P-7を加工した種々の物性測定結果を表5-2に示す。

【0175】(実施例18)(乳酸系ポリマー組成物(P-8)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-4)を6重量部と、ポリエステル(C-2)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-8)は、DSC測定から、ガラス転移温度が57℃、融点が169℃であった。該P-8を加工した種々の物性の測定結果を表5-2に示す。

【0176】(実施例19)(乳酸系ポリマー組成物(P-9)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-4)を19重量部と、ポリエステル(C-2)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-9)は、DSC測定から、ガラス転移温度が55℃、融点が169℃であった。該P-9を加工した種々の物性の測定結果を表5-2に示す。

【0177】(実施例20)(乳酸系ポリマー組成物(P-10)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-5)を6重量部と、ポリエステル(C-3)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-10)は、DSC測定から、ガラス転移温度が56℃、融点が170℃であった。該P-10を加工した種々の物性測定結果を表5-2に示す。

【0178】(実施例21)(乳酸系ポリマー組成物(P-11)の合成)

PLA2を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-5)を19重量部と、ポリエステル(C-3)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-11)は、DSC測定から、ガラス転移温度が54℃、融点が169℃であった。該P-11を加工した種々の物性測定結果を表5-3に示す。

【0179】(実施例22)(乳酸系ポリマー組成物(P-12)の合成)

PLA2を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-5)を36重量部と、ポリエステル(C-3)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-12)は、DSC測定から、ガラス転移温度が53℃、融点が169℃であった。該P-12を加工した種々の物性測定結果を表5-3に示す。

【0180】(実施例23)(乳酸系ポリマー組成物(P-13)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-6)を6重量部と、ポリエステル(C-4)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-13)は、DSC測定から、ガラス転移温度が58℃、融点が171℃であった。また、該P-13を加工した種々の物性測定結果を表5-3に示す。

【0181】(実施例24)(乳酸系ポリマー組成物(P-14)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-6)を19重量部と、ポリエステル(C-4)を2重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しな

から10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-14)は、DSC測定から、ガラス転移温度が56℃、融点が171℃であった。該P-14を加工した種々の物性測定結果を表5-3に示す。

【0182】(実施例25)(乳酸系ポリマー組成物(P-15)の合成)

PLA1を100重量部、乳酸系ポリエステル(B-6)を36重量部、ポリエステル(C-4)を6重量部をラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-15)は、DSC測定から、ガラス転移温度55℃、融点171℃であった。該P-15を加工した種々の物性測定結果を表5-3に示す。

【0183】(実施例26)(乳酸系ポリマー組成物(P-16)の合成)

PLA1を100重量部、乳酸系ポリエステル(B-7)を6重量部、ポリエステル(C-5)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-16)は、DSC測定から、ガラス転移温度が56℃、融点が170℃であった。該P-16を加工した種々の物性の測定結果を表5-4に示す。

【0184】(実施例27)(乳酸系ポリマー組成物(P-17)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-7)を58重量部と、ポリエステル(C-5)を8重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-17)は、DSC測定から、ガラス転移温度が52℃、融点が170℃であった。該P-17を加工した種々の物性測定結果を表5-4に示す。

【0185】(実施例28)(乳酸系ポリマー組成物(P-18)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-7)を58重量部と、ポリエステル(C-5)を20重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-18)は、DSC測定から、ガラス転移温度が51℃、融点が168℃であった。また、該P-18を加工した種々の物性測定結果を表5-4に示す。

【0186】(実施例29)(乳酸系ポリマー組成物P-19の合成)

PLA3を100重量部、乳酸系ポリエステル(B-8)を36重量部、ポリエステル(C-1)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-19)は、DSC測定から、ガラス転移温度が55℃、融点が170℃であった。また、該P-19を加工した種々の物性測定結果を表5-4に示す。

【0187】(比較例1)(ポリ乳酸PLA1)

比較としてポリ乳酸(PLA1)を加工した種々の物性測定結果を表6に示す。

【0188】(比較例2)(乳酸系ポリマー組成物(P-20)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-7)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-20)は、DSC測定から、ガラス転移温度が59℃、融点が171℃であった。該P-20を加工した種々の物性測定結果を表6に示す。

【0189】(比較例3)(乳酸系ポリマー組成物(P-21)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-7)を19重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-21)は、DSC測定から、ガラス転移温度が55℃、融点が170℃であった。該P-21を加工した種々の物性測定結果を表6に示す。

【0190】(比較例4)(乳酸系ポリマー組成物(P-22)の合成)

PLA1を100重量部と、乳酸系ポリエステル(B-7)を36重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-22)は、DSC測定から、ガラス転移温度が52℃、融点が169℃であった。該P-22を加工した種々の物性測定結果を表6に示す。

【0191】(比較例5)(乳酸系ポリマー組成物(P-23)の合成)

PLA1を100重量部と、ポリエステル(C-1)を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-23)は、DSC測定から、ガラス転移温度が56℃、融点が171℃であった。該P-23を加工した種々の物性測定結果を表6に示す。

【0192】(比較例6)(乳酸系ポリマー組成物(P-24)の合成)

PLA1を100重量部と、「ビオノーレ3010」を6重量部とをラボプラストミルミキサーで190℃に加熱しながら10分間混練した。得られた乳酸系ポリマー組成物(P-24)は、DSC測定から、ガラス転移温度が57℃、融点が171℃であった。該P-24を加工した種々の物性測定結果を表6に示す。

【0193】(試験例1)(実施例11~19、21~29及び比較例1~6のフィルム作製)

小型熱プレスにより、195℃、5MPaの条件で3分間プレスした後、急冷を行い、200μmフィルム(縦12cm、横12cm)を作製した。

【0194】(試験例2)(実施例11~15の2軸延伸フィルム作製)

50 乳酸系ポリマー組成物の200μmフィルム(縦12cm)

m、横12cm)を、二軸延伸装置(岩本製作所製)を用いて、チャック間を10cmとし、延伸温度条件70℃、延伸速度10mm/秒で逐次延伸により、縦方向、横方向同倍率の2.5倍で延伸し、厚さ約35μmの2軸延伸フィルムを得た。

【0195】(試験例3)(実施例11~19、21~29及び比較例1~6の2軸延伸熱セットフィルム作製)

乳酸系ポリマー組成物の200μmフィルム(縦12cm、横12cm)を、二軸延伸装置(岩本製作所製)を用いて、チャック間を10cmとし、延伸温度条件60℃、延伸速度10mm/秒で逐次延伸により、縦方向、横方向同倍率の2.5倍で延伸後、エアーオープン中で140℃、50秒熱セットし、厚さ約35μmの2軸延伸熱セットフィルムを得た。

【0196】(試験例4)(実施例20の2軸延伸熱セットフィルム作製)

*

(表1) ポリエステル

参考例	1	2	3	4	5
ポリエステル名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
ジオール成分	PG	PG	PG PPG	PG 1,6HD	EG 1,3BG
ジカルボン酸成分	DAH	DA	DA	SeA	AA DA
高分子量化剤	-	-	-	-	PMDA
Mw	5,300	50,000	73,000	40,000	89,000
Mn	2,800	27,000	39,000	21,000	39,000

【0199】

※ ※ [表2]

(表2) ポリエステル(C)

参考例		6	7	8	9	10
ポリエステル (C) 名		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
成 分	ジオール成分	PG	1,3BG	1,3BG+1,4BG	EG	PG
	ジカルボン酸成分	AA	SeA	AA	AA	SuA
Mw		26,000	41,000	1,900	1,400	2,700
Mn		14,000	21,000	980	700	5,200

【0200】

[表3]

* PLA1を80重量部と、乳酸系ポリエステル(B-5)を20重量部とを、2軸押出機で混練ペレット化し、マスターバッチ(M-1)を作製した。また、PLAを80重量部と、ポリエステル(C-3)を20重量部とを、2軸押出機で混練ペレット化し、マスターバッチ(M-2)を作製した。

【0197】次に乾燥させたPLAを52重量部、M-1を30重量部、M-2を30重量部の割合でドライブレンド後、φ30mm単軸押出機(田辺プラスチック社製)で押出し、厚さ約200μmのシートを作製した。更にこれを60℃に加熱後、長さ方向にロール法で2.5倍延伸し、更に横方向にテンターを用いて2.5倍に延伸を行い、引き続き緊張下で140℃、1分間熱処理することで、厚さ35μmの2軸延伸熱セットフィルムを得た。

【0198】

[表1]

(表3) 乳酸系ポリエステル (B)

実施例		1	2	3	4	5
乳酸系ポリエステル (B) 名		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
成 分	使用モノエステル	A-1	A-2	A-2	A-2	A-3
	仕込量(g)	100	80	70	30	13000
	ラクタイドL/D比	96/4	100/0	100/0	100/0	100/0
	仕込量(g)	100	80	30	70	13000
Mw		7000	57,000	46,000	112,000	73,000
Mn		4,300	30,000	28,000	58,000	41,000

【0201】

* * 【表4】

(表4) 乳酸系ポリエステル (B)

実施例		6	7	8
乳酸系ポリエステル (B) 名		B-6	B-7	B-8
成 分	使用モノエステル	D'-ノール	A-4	A-5
	仕込量(g)	100	300	100
	L/D	100/0	100/0	100/0
	仕込量(g)	100	300	100
Mw		100,000	48,000	98,000
Mn		51,000	26,000	46,000

【0202】

* * 【表5】

(表5) 乳酸系ポリマー (A)

実施例		9	10
乳酸系ポリマー (A) 名		PLA2	PLA3
ポリエステル成分	使用モノエステル	—	A-2
	仕込量(g)	—	3
乳酸成分	L-LD仕込量(g)	190	97
	D-LD仕込量(g)	6	—
	Meso-LD仕込量(g)	4	—
Mw		241,000	226,000
Mn		129,000	121,000

【0203】

【表6】

(表6) 乳酸系ポリマー組成物 (実施例 11-15) その1

実施例		11	12	13	14	15
乳酸系ポリマー組成物名		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
乳酸系ポリマー (A)成分	乳酸系ポリマー(A)成分名	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
	σ / ρ 値	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
	仕込量(p.h.r.)	100	100	100	100	100
乳酸系ポリマー エステル(B) 成分	乳酸系ポリマー(B)成分名	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2
	Mw (k)	7	7	7	57	57
	ポリマー成分 σ / ρ 値	8.84	8.84	8.84	8.84	8.84
	仕込量(p.h.r.)	6	19	36	1	20
ポリマー (C)成分	ポリマー(C)成分名	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	Mw (k)	26	26	26	26	26
	σ / ρ 値	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
	仕込量(p.h.r.)	6	6	6	5	40
射出 成形物	引張強度(MPa)	57	50	29	61	25
	引張伸度(%)	150	120	210	160	600
	曲げ弾性率(GPa)	2.6	2.4	1.8	2.6	0.9
	ノッチ IZOD 値(kJ/m ²)	5	6	5	5	9
	ヒート軟化点温度	58	56	55	60	54
200 μ m フィルム	引張強度(MPa)	60	51	28	59	21
	引張伸度(%)	160	100	210	130	490
	1%シヤントビモジュラス(GPa)	2.7	2.3	2.0	2.7	14.6
	デモン衝撃値(J)	0.4	0.4	0.9	0.5	2.6
	MIT 耐折強度(回)	3364	2156	1871	15151	4575
	ヘイズ(%)	6.1	15.8	17.1	3.9	16.6
	グロス(%)	111	82	71	117	72

【0204】

【表7】

(表7) 乳酸系ポリマー組成物 (実施例 11-15) その2

実施例		11	12	13	14	15
乳酸系ポリマー組成物名		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
35 μ m 2軸延伸 フィルム	引張強度(MPa)	61	54	35	59	22
	引張伸び(%)	109	100	168	130	255
	1%シヤントモジュラス(GPa)	2.8	2.4	1.9	2.7	1.5
	フィルムバット(J)	1.1	1.3	1.7	1.3	1.6
	ヘイズ(%)	2.7	5.1	5.1	2.7	16.6
	グロス(%)	105	84	62	104	60
35 μ m 2軸延伸熱 セットフイ ルム	引張強度(MPa)	62	54	32	60	29
	引張伸び(%)	50	61	69	86	68
	1%シヤントモジュラス(GPa)	2.8	2.5	1.8	2.6	1.5
	フィルムバット(J)	1.2	1.3	1.6	1.4	1.6
	ヘイズ(%)	2.7	5.7	5.5	2.7	15.1
	グロス(%)	98	74	60	104	50
	グリース開始日数	>365	241	150	>365	129

[0205]

* * [表8]

(表8) 乳酸系ポリマー組成物 (実施例 16-20) その1

実施例		16	17	18	19	20
乳酸系ポリマー組成物名		P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
乳酸系ポリ マー (A) 成分	乳酸系ポリマー (A) 成分名	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
	σ/ρ 値	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
	仕込量(p.h.r.)	100	100	100	100	100
乳酸系ポリ エステル (B) 成 分	乳酸系ポリエステル (B) 名	B-3	B-3	B-4	B-4	B-5
	Mw/Mn(k)	46	46	112	112	73
	ポリエステル成分 σ/ρ 値	8.84	8.84	8.84	8.84	8.55
	仕込量(p.h.r.)	6	19	6	19	6
ポリエステル (C) 又は ポリエステル オール (D) 成 分	ポリエステル (C) 又はポリエステル オール (D) 名	PPG	PPG	C-2	C-2	C-3
	Mw (k)	26	26	41	41	1.9
	σ/ρ 値	8.28	8.28	8.64	8.64	8.49
	仕込量(p.h.r.)	6	6	6	6	6
射出 成形物	引張強度(MPa)	49	40	51	41	46
	引張伸び(%)	84	63	160	180	200
	曲げ弾性率(GPa)	2.5	2.1	2.2	1.9	3.0
	ノッチ付 IZOD 値(kJ/m ²)	5	7	6	7	6
	ビヤット軟化点温度	59	56	58	57	58

[0206]

[表9]

(表9) 乳酸系ポリマー組成物(実施例18-20) その2

実施例		16	17	18	19	20
乳酸系ポリマー組成物名		P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
200 μ m フィルム	引張強度(MPa)	49	40	52	46	44
	引張伸度(%)	70	60	200	200	160
	1%シヤントモジュラス(GPa)	2.6	2.5	2.9	2.2	2.7
	デュボン衝撃値(J)	0.6	1	0.6	1.1	0.4
	MIT 耐折強度(回)	1221	772	3195	3002	>20000
	ヘイズ(%)	19.9	19.3	5.2	11.7	3.6
	グロス(%)	69	60	110	100	120
35 μ m 2軸延伸熱 セットフイ ルム	引張強度(MPa)	55	40	55	45	46
	引張伸度(%)	100	103	59	71	120
	1%シヤントモジュラス(GPa)	2.5	2.3	2.9	2.4	2.8
	デュボン衝撃値(J)	1.9	2.0	1.2	1.3	2.3
	ヘイズ(%)	6.1	7.9	5.2	6.3	2.4
	グロス(%)	76	69	94	86	125
	ブリード開始日数	>365	>365	>365	>365	>365

【0207】

* * 【表10】

(表10) 乳酸系ポリマー組成物(実施例21-25) その1

実施例		21	22	23	24	25
乳酸系ポリマー組成物名		P-11	P-12	P-13	P-14	P-15
乳酸系ポリ マー(A)成分	乳酸系ポリマー(A)成分名	PLA2	PLA2	PLA1	PLA1	PLA1
	σ / ρ 値	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
	仕込量(p.h.r.)	100	100	100	100	100
乳酸系ポリ マー(B) 成分	乳酸系ポリマー(B)成分名	B-5	B-5	B-6	B-6	B-6
	Mw (k)	73	73	50	50	50
	ポリマー成分 σ / ρ 値	8.55	8.55	8.43	8.43	8.43
	仕込量(p.h.r.)	19	36	6	19	36
ポリマー (C)成分	ポリマー(C)成分名	C-3	C-3	C-4	C-4	C-4
	Mw (k)	1.9	1.9	1.4	1.4	1.4
	σ / ρ 値	8.49	8.49	8.43	8.43	8.43
	仕込量(p.h.r.)	6	6	6	2	6
射出成形物	引張強度(MPa)	50	38	58	45	32
	引張伸度(%)	91	72	320	100	590
	曲げ弾性率(GPa)	2.5	2.2	2.5	2.1	1.7
	1mm ² 付IZOD 値(kJ/m ²)	7	7	4	4	5
	ヒート軟化点温度	57	55	59	56	54

【0208】

【表11】

(表11) 乳酸系ポリマー組成物(実施例21-25) その2

実施例		21	22	23	24	25
乳酸系ポリマー組成物名		P-11	P-12	P-13	P-14	P-15
200 μ m フィルム	引張強度(MPa)	52	38	59	44	33
	引張伸度(%)	80	70	310	110	620
	1%シヤントビジュラス(GPa)	2.5	2.1	2.4	2.3	1.9
	テコボン衝撃値(J)	0.8	0.9	0.3	0.4	0.4
	MIT 耐折強度(回)	17261	>20000	4509	851	1632
	ヘイズ(%)	4.2	4.3	2.4	2.8	4.1
	グロス(%)	118	107	107	110	110
35 μ m 2軸延伸熟 セットフィ ルム	引張強度(MPa)	58	38	61	41	30
	引張伸度(%)	92	94	101	90	102
	1%シヤントビジュラス(GPa)	2.4	1.9	2.4	2.2	1.8
	テコボン衝撃値(J)	2.5	2.6	1.1	1.1	1.2
	ヘイズ(%)	3.1	3.8	3.0	6.6	7.3
	グロス(%)	111	101	94	91	86
	ブリード開始日数	>365	211	>365	>365	169

[0209]

* * [表12]

(表12) 乳酸系ポリマー組成物(実施例26-29) その1

実施例		26	27	28	29
乳酸系ポリマー組成物名		P-16	P-17	P-18	P-19
乳酸系ポリマー (A)成分	乳酸系ポリマー(A)成分名	PLA1	PLA1	PLA1	PLA3
	σ/ρ 値	7.7	7.7	7.7	8.2
	仕込量(p.h.r.)	100	100	100	100
乳酸系ポリエステル(B)成分	乳酸系ポリエステル(B)成分名	B-7	B-7	B-7	B-8
	Mw (k)	48	48	48	98
	ポリエステル成分 σ/ρ 値	8.72	8.72	8.72	8.60
	仕込量(p.h.r.)	6	58	58	36
ポリエステル(C)成分	ポリエステル(C)成分名	C-5	C-5	C-5	C-1
	Mw (k)	5.2	5.2	5.2	26
	σ/ρ 値	8.12	8.12	8.12	8.33
	仕込量(p.h.r.)	6	8	20	6
射出成形物	引張強度(MPa)	50	31	25	30
	引張伸度(%)	510	720	610	560
	曲げ弾性率(GPa)	2.4	1.5	1.2	1.3
	ノック付 IZOD 値(kJ/m ²)	5	7	11	18
	ヒートセタ点温度	60	53	53	55

[0210]

[表13]

(表13) 乳酸系ポリマー組成物(実施例26-29) その2

実施例		26	27	28	29
乳酸系ポリマー組成物名		P-16	P-17	P-18	P-19
200 μ m フィルム	引張強度(MPa)	50	30	27	29
	引張伸度(%)	440	660	570	580
	1%シヤントモジュラス(GPa)	2.5	1.5	1.3	1.4
	テポソ衝撃値(J)	0.4	0.4	0.9	1.9
	MIT 耐折強度(H)	4970	7102	3201	3914
	ヘイズ(%)	3.9	10.2	19.6	10.5
	グロス(%)	107	98	90	83
35 μ m 2軸延伸熱 セットフィ ルム	引張強度(MPa)	53	32	26	31
	引張伸度(%)	119	151	181	225
	1%シヤントモジュラス(GPa)	2.5	1.1	0.9	1.5
	フィルムバクト(J)	1.2	1.5	1.9	1.9
	ヘイズ(%)	7.0	7.2	9.9	7.7
	グロス(%)	84	81	76	79
	フーリット開始日数	>365	124	106	285

【0211】

【表14】

(表14) 乳酸系ポリマー組成物(比較例) その1

比較例	1	2	3	4	5	6
乳酸系ポリマー組成物名	PLA1	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24
乳酸系ポリマー(A)成分	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
仕込量(p.h.r.)	100	100	100	100	100	100
乳酸系ポリマー(B)成分	乳酸系ポリマーB名	-	B-7	B-7	B-7	-
Mw (k)	-	48	48	48	-	-
仕込量(p.h.r.)	-	6	19	36	-	6
ポリエステル(C)成分	ポリエステル(C)名	-	-	-	C-1	-
Mw (k)	-	-	-	-	26	-
仕込量(p.h.r.)	-	-	-	-	6	-
射出成形物	引張強度(MPa)	67	61	44	25	61
	引張伸び(%)	6	31	28	12	41
	曲げ弾性率(GPa)	3.2	2.7	2.3	2.1	2.7
	ノッチ付 IZOD 値 (kJ/m ²)	2	2	8	12	3
	ヒート軟化点温度	61	57	56	54	67
200 μm フィルム	引張強度(MPa)	70	68	60	58	67
	引張伸び(%)	8	21	19	9	38
	1%シヤントモジュラス (GPa)	3.2	2.9	2.5	2.2	3.0
	デブロン衝撃値(J)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
	MIT 耐折強度(回)	90	74	59	41	109
	ヘイズ(%)	1.7	10.3	21.8	50.1	6.2
	グロス(%)	127	60	44	38	100

[0212]

[表15]

(表15) 乳酸系ポリマー組成物(比較例) その2

比較例		1	2	3	4	5	6
乳酸系ポリマー組成物名		PLA1	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24
35 μ m 2軸延伸フ ィルム	引張強度(MPa)	71	67	61	60	67	65
	引張伸度(%)	8	15	20	10	31	9
	1%シーカントモジュラス (GPa)	3.2	2.9	2.5	2.2	3.0	3.1
	フィルムバット(J)	0.6	0.7	0.8	0.8	0.6	0.5
	ヘイズ(%)	0.4	7.8	10.0	31.1	1.9	18.9
	グロス(%)	135	61	48	39	120	44
35 μ m 2軸延伸 熱セッ フィルム	引張強度(MPa)	71	68	67	63	67	65
	引張伸度(%)	9	12	21	14	22	12
	1%シーカントモジュラス (GPa)	3.2	2.9	2.5	2.2	3.0	3.1
	フィルムバット(J)	0.7	0.8	0.8	0.9	0.70	0.8
	ヘイズ(%)	0.4	8.6	12.5	34.0	2.0	21.9
	グロス(%)	135	65	49	29	122	42
	プリント開始日数	>365	>365	>365	121	129	>365

【0213】

【発明の効果】本発明により、ブリードアウトを起こしにくく、透明性を維持したまま、優れた柔軟性、引張強度及び耐衝撃性等を乳酸系ポリマーに付与する乳酸系ポリマー用改質剤、該改質剤と乳酸系ポリマーとの混合物*

*であるブリードアウトを起こしにくく、透明性を維持したまま、優れた柔軟性、引張強度及び耐衝撃性を有する乳酸系ポリマー組成物を提供することができる。また、この優れた物性を付与した乳酸系ポリマー組成物を用いた包装材料、各種成型品等を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 勝治
千葉県佐倉市染井野5-21-2

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA44 AA51 AF52 AH01
AH04 AH05 BA01 BB06 BB09
BC01
4J002 CF032 CF033 CF181 CF182
CH014 CH024 GA01 GB02
GG01 GG02 GH01